

US 5,376,455

HEAT-TREATABLE COATING GLASS AND ITS PREPARATION**Publication number:** JP7172872 (A)**Publication date:** 1995-07-11**Inventor(s):** HARTIG KLAUS W [US]; LINGLE PHILIP J [US] +**Applicant(s):** GUARDIAN INDUSTRIES [US] +**Classification:**

- international: C03C17/34; C03C17/36; C23C14/06; C23C14/34; (IPC1-7): C03C17/36; C23C14/06; C23C14/34

- European: C03C17/36; C03C17/36B312; C03C17/36B332; C03C17/36B342; C03C17/36B346; C03C17/36B352L; C03C17/36B356

Application number: JP19940266199 19941005**Priority number(s):** US19930131696 19931005**Also published as:**

JP2786400 (B2)

US5376455 (A)

ZA9407747 (A)

US5584902 (A)

SK279809 (B6)

RU2108988 (C1)

PL305299 (A1)

NZ264622 (A)

NO943710 (A)

KR970008986 (B1)

HU215900 (B)

GR3026486 (T3)

ES2111824 (T3)

EP0646551 (A1)

EP0646551 (B1)

DK646551 (T3)

DE69408069 (T2)

CZ283332 (B6)

CN1111217 (A)

CA2133512 (C)

BR9403982 (A)

AU7441694 (A)

AU677859 (B2)

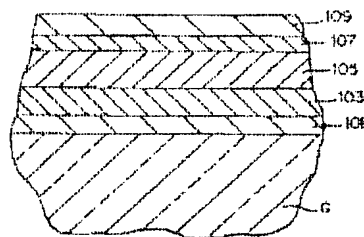
AT162505 (T)

<< less

Abstract not available for JP 7172872 (A)

Abstract of corresponding document: **US 5376455 (A)**

A high performance, durable sputter coated, heat-treatable glass which after heat-treatment exhibits about 76% or more visible transmittance, a hemispherical emissivity (E_h) of about 0.16 or less, and a normal emissivity (E_n) of about 0.12 or less is formed by sputter coating a layer system on a glass substrate which includes an undercoat and overcoat of Si₃N₄, a silver layer, and two nickel or nichrome layers on opposite sides of the silver layer, and wherein the lower nickel-based layer is about three times as thick as the other nickel based layer. The increased thickness of the lower nickel-based layer allows the coated glass article to be both heat-treatable, and "low-E" after the heat-treatment. This allows matching with other known glasses in the family of layer components by way of the heat-treatment process. The layer system employed allows, even if not matchable to another glass, for the sputter coating operation to include the coating of other members of the family of coating without change of targets, efficient use of the coater targets that exist, and minimal operational changes during production.

Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-172872

(43) 公開日 平成7年(1995)7月11日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 17/36				
C 2 3 C 14/06	N	9271-4K		
14/34	N	8414-4K		

審査請求 未請求 請求項の数34 F D (全 21 頁)

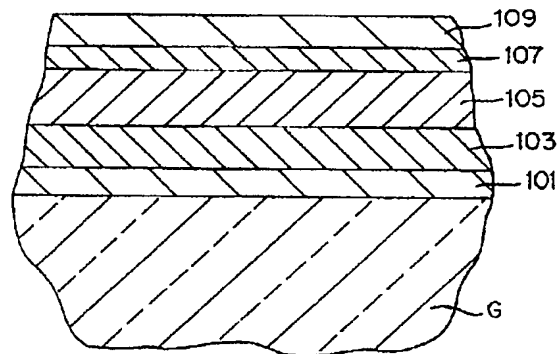
(21) 出願番号	特願平6-266199	(71) 出願人	593005002 ガーディアン・インダストリーズ・コーポレーション アメリカ合衆国、ミシガン48167、ノースビル、ウエスト・ナイン・マイル・ロード43043
(22) 出願日	平成6年(1994)10月5日	(72) 発明者	クラウス・ダブリュ・ハーティグ アメリカ合衆国、48116・ミシガン、ブライトン、ハッカー・サウス、233
(31) 優先権主張番号	0 8 / 1 3 1, 6 9 6	(72) 発明者	フィリップ・ジェイ・リングル アメリカ合衆国、48182・ミシガン、テンペランス、クラブ・ロード、8840
(32) 優先日	1993年10月5日	(74) 代理人	弁理士 小島 高城郎
(33) 優先権主張国	米国 (U S)		

(54) 【発明の名称】 熱処理可能な被膜ガラス及びその製法

(57) 【要約】

【目的】 高性能低放射率で熱処理可能なスパッタ被膜形成ガラスを提供する。

【構成】 ガラス基板から外方へ、第1のSi₃N₄、第1のニッケル又はニクロム、銀、第2のニッケル又はニクロム、及び第2のSi₃N₄の層から構成され、第1のニッケル又はニクロム層は、第2のその3倍の厚さを有する。これにより低放射率熱処理可能を実現する。さらに、熱処理後において、他の既知の被膜ガラスと光学的に適合することができる。また、スパッタ被膜形成装置の構成部品を変更することなく設定変更のみで異なる特性を持つ被膜ガラスを連続的に作成可能となる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 スパッタ被膜形成される積層系をガラス表面に有する熱処理可能な被膜ガラス製品において、前記積層系が、前記ガラスから外方へ向って、

a) 厚さが約350乃至450オングストロームである第1のSi3N4の層と、

b) 厚さが約20オングストローム以上である第1のニッケル又はニクロムの層と、

c) 厚さが約50乃至120オングストロームである銀の層と、

d) 厚さが少なくとも約7オングストロームである第2のニッケル又はニクロムの層と、

e) 厚さが約450乃至550オングストロームである第2のSi3N4の層とから構成され、

前記ガラスがクリアガラスでありかつ厚さ約2.5乃至3.5mmであるとき、前記被膜ガラス製品が、熱処理後に、透過率(T_{10°} obs.)が約76乃至78%、

シート抵抗(R_s)が約12オーム/平方メートル未満、

通常放射率E_nが約0.12未満、

半球状放射率E_hが約0.16未満となる特性を有することを特徴とする熱処理可能な被膜ガラス製品。

【請求項2】 前記通常放射率E_nが、熱処理前に約0.15又はそれ未満でかつ熱処理後に約0.11又はそれ未満であり、前記半球状放射率E_hが、熱処理前に約0.18又はそれ未満でかつ熱処理後に約0.14又はそれ未満である請求項1に記載の被膜ガラス製品。

【請求項3】 前記第1のSi3N4の層の厚さが約375オングストロームであり、第2のSi3N4の層の厚さが約500オングストロームである請求項1に記載の被膜ガラス製品。

【請求項4】 前記銀の層の厚さが約75オングストロームである請求項3に記載の被膜ガラス製品。

【請求項5】 スパッタ被膜形成された前記第1のニッケル又はニクロムの層が、前記第2のニッケル又はニクロムの層の約3倍の厚さである請求項1に記載の被膜ガラス製品。

【請求項6】 前記第1のニッケル又はニクロムの層の厚さが約20乃至50オングストロームであり、前記第2のニッケル又はニクロムの層の厚さが約7乃至15オングストロームである請求項5に記載の被膜ガラス製品。

【請求項7】 前記積層系が、実質的に前記5つの層からなり、かつ前記スパッタ被膜ガラス製品が耐久性と化学的耐性を有する請求項1に記載の被膜ガラス製品。

【請求項8】 少なくとも1つの太陽光制御特性か、各々の熱処理可能性の可否か、又はこれら両方の性質において互いに異なる少なくとも2つのスパッタ被膜形成さ

れたガラス製品を連続的に作製するためのプロセスであって、前記各々のガラス製品上の前記スパッタ被膜が、Si3N4及びニッケルとクロムとの組成物を含む複数のスパッタ被膜層から構成されており、前記プロセスが、a) 複数の雰囲気ゾーン内に複数のターゲットを有し、実質的に前記ゾーン及びターゲットの全てが第1のガラス製品上に第1の被膜積層系を形成するために使用され、かつ前記第1の被膜積層系を形成するために設定されたスパッタ被膜形成装置を設ける工程と、

b) 前記工程a)において設けられた前記被膜形成装置の設定を用いて前記第1の被膜ガラス製品上に前記第1の被膜積層系をスパッタ被膜形成する工程と、

c) その後、実質的に前記ゾーン及びターゲットの全てが第2のガラス製品上に前記第2の被膜積層系を形成するために使用されるべく、前記複数のターゲットのいずれをも追加又は置換することなくかつ前記雰囲気ゾーンの大きさを拡大又は縮小することなく、前記第2の被膜積層系を形成するために設定を変更をする工程と、

d) その後、前記工程c)で設定された設定にを用いて前記第2のガラス製品上に前記第2の積層系をスパッタ被膜形成する工程とを含む、

少なくとも2つのスパッタ被膜形成されたガラス製品を連続的に作製するためのプロセス。

【請求項9】 前記スパッタ被膜形成装置が、約30個又はそれ未満のターゲットと、約6個又はそれ未満の雰囲気ゾーンを含む請求項8に記載のプロセス。

【請求項10】 前記スパッタ被膜ガラス製品の1つのみが熱処理可能であるが、その熱処理後においては、双方の前記スパッタ被膜ガラス製品の、可視光透過率、色、及び放射率で定義される太陽光制御特性が実質的に同じである請求項8に記載のプロセス。

【請求項11】 前記熱処理可能なスパッタ被膜ガラス製品が、熱処理される前においては、可視光透過率、色、及び放射率のうち少なくとも1つで定義される太陽光制御特性が実質的に異なる請求項10に記載のプロセス。

【請求項12】 前記熱処理可能なスパッタ被膜ガラス製品が、前記ガラス上に該ガラスから外方へ向かって、

a) 厚さが約350乃至450オングストロームである第1のSi3N4の層と、

b) 厚さが約20オングストローム以上である第1のニッケル又はニクロムの層と、

c) 厚さが約50乃至120オングストロームである銀の層と、

d) 厚さが少なくとも約7オングストロームである第2のニッケル又はニクロムの層と、

e) 厚さが約450乃至550オングストロームである第2のSi3N4の層とから構成されるスパッタ被膜形成された積層系を有し、

前記ガラスがクリアガラスでありかつ厚さ約2.5乃至

3. 5mmであるとき、前記被膜ガラス製品が、熱処理後に、透過率（I l l. C. 10° o b s.）が約76乃至78%、シート抵抗（R s）が約12オーム／平方メートル未満、通常放射率E nが約0.12未満、半球状放射率E hが約0.16未満となる特性を有することを特徴とする請求項11に記載のプロセス。

【請求項13】 前記ガラスがクリアガラスでありかつ厚さ約2.5乃至3.5mmであるとき、前記被膜ガラス製品が、熱処理前に、透過率（I l l. C. 10° o b s.）が約70乃至73%、シート抵抗（R s）が約15オーム／平方メートル未満、通常放射率E nが約0.16未満、半球状放射率E hが約0.20未満となる特性を有することを特徴とする請求項12に記載のプロセス。

【請求項14】 前記第1のスパッタ被膜ガラス製品が、熱処理不能であり、かつ前記ガラス上に該ガラスから外方へ向かって、第1のSi3N4の層と、第2のニッケル又はニクロムの層と、銀の層と、第2のニッケル又はニクロムの層と、第2のSi3N4の層とから実質的に構成されるスパッタ被膜形成された積層系を有し、前記ガラスがクリアガラスでありかつ厚さ約2.5乃至3.5mmであるとき、前記第1の被膜ガラス製品が、透過率（I l l. C. 10° o b s.）が約76%以上、シート抵抗（R s）が約12オーム／平方メートル未満、通常放射率E nが約0.12未満、半球状放射率E hが約0.16未満となる特性を有する請求項13に記載のプロセス。

【請求項15】 前記スパッタ被膜ガラス製品が、双方とも化学的耐性及び耐久性を備える請求項14に記載のプロセス。

【請求項16】 前記熱処理可能なスパッタ被膜ガラス製品の積層被膜形成後に、該スパッタ被膜ガラス製品を、約1150乃至1450° Fの温度において約5分間以上加熱してから該ガラス製品を焼入れするに十分な時間内でかつ十分な温度まで急冷する熱処理工程をさらに含む請求項10に記載のプロセス。

【請求項17】 前記熱処理可能なスパッタ被膜ガラス製品の積層被膜形成後に、該スパッタ被膜ガラス製品を、該ガラス製品を曲げることができる温度までかつ十分な期間加熱し、その後該ガラス製品が曲げられる状態ある間に所望の形態に曲げる工程をさらに含む請求項10に記載のプロセス。

【請求項18】 熱処理された耐久性のある太陽光制御

特性を備える薄膜をガラス基板上に形成する方法であって、

a) 窒素を含む雰囲気中でSi3N4の下側被膜層をスパッタ被膜形成する工程と、

b) 不活性ガスを含む雰囲気中で、少なくとも約20オングストロームの厚さの第1のニッケル又はニクロムの層をスパッタ被膜形成する工程と、

c) 不活性ガスを含む雰囲気中で、銀の層をスパッタ被膜形成する工程と

d) 不活性ガスを含む雰囲気中で、約7乃至15オングストロームの厚さの第2のニッケル又はニクロムの層をスパッタ被膜形成する工程と、

e) 窒素を含む雰囲気中でSi3N4の上側被膜層をスパッタ被膜形成する工程と、

その後、前記被膜形成されたガラスを熱処理する工程とを有し、

前記ガラスがクリアガラスでありかつ厚さ約2.5乃至3.5mmであるとき、前記被膜ガラス製品が、熱処理後に、

透過率（I l l. C. 10° o b s.）が約76乃至78%、

シート抵抗（R s）が約12オーム／平方メートル未満、

通常放射率E nが約0.12未満、

半球状放射率E hが約0.16未満となる特性を有することを特徴とするガラス基板上への被膜形成方法。

【請求項19】 前記熱処理する工程が、焼入れ、曲げ、又は熱強化を行うことのいずれかから選択される請求項18に記載の方法。

【請求項20】 前記熱処理する工程が、前記被膜ガラスを焼入れするために十分な期間による加熱及び急冷となるべく、該被膜ガラスを約1150乃至1450° Fまで加熱した後急冷することによって、該被膜ガラスを焼入れする工程からなる請求項19に記載の方法。

【請求項21】 前記被覆ガラスを、曲げるに十分な温度において十分な期間加熱した後、該ガラスが曲げられる状態である間に該ガラスを所望の形状に曲げる工程を含む請求項19に記載の方法。

【請求項22】 前記スパッタ被膜形成工程が、互いに隔絶された複数のゾーン内で実行され、スパッタ被膜形成により前記Si3N4の下側被膜層及び上側被膜層を形成する工程が、少なくとも2つの区分けされたゾーン内で実行されかつ該区分けされた各ゾーンが実質的に約80%の窒素と約20%のアルゴンとを含む雰囲気を有し、そして、前記ニッケル又はニクロムの層及び銀の層を形成する工程が同じゾーン内で実行されかつ前記スパッタ被膜形成がa) 実質的に100%のアルゴン又はb) 約95%のアルゴンと約5%の酸素のいずれかからなる雰囲気中における同じゾーン内で実行される請求項18に記載の方法。

【請求項23】 前記Si3N4の下側被膜層の厚さが約350乃至450オングストロームであり、前記Si3N4の上側被膜層の厚さが約450乃至550オングストロームである請求項18に記載の方法。

【請求項24】 前記Si3N4の下側被膜層の厚さが約375オングストロームまでスパッタ被膜形成され、前記Si3N4の上側被膜層の厚さが約500オングストロームまでスパッタ被膜形成される請求項23に記載の方法。

【請求項25】 前記銀の層が単一の銀の層でかつその厚さが約50乃至120オングストロームであり、前記第1のニッケル又はニクロムの層の厚さが前記第2のニッケル又はニクロムの層の厚さの約3倍である請求項18に記載の方法。

【請求項26】 前記第1のニッケル又はニクロム層の厚さが約20乃至50オングストロームであり、第2のニッケル又はニクロム層の厚さが約7乃至15オングストロームである請求項18に記載の方法。

【請求項27】 前記被膜ガラスが、熱処理後において、シート抵抗(Rs)が約11オーム/平方メートル又はそれ未満、及び通常放射率が約0.11又はそれ未満である請求項18に記載の方法。

【請求項28】 熱処理可能なスパッタ被膜ガラス製品の少なくとも1つの太陽光制御特性を、該被膜ガラス製品を熱処理することによって所定のレベルへ変えるための方法であって、

a) ガラス基板上に、スパッタ被膜形成により該ガラス基板から外方へ向かって、

i) 第1のSi3N4の層と、

ii) 第1のニッケル又はニクロムの層と、

iii) 銀の層と、

iv) 第2のニッケル又はニクロムの層と、

v) 第2のSi3N4の層とを形成することによって熱処理可能な被膜ガラス製品を作製する工程と、

b) 可視光透過率、放射率又は色の中から選択される少なくとも1つの太陽光制御特性を顕著に変化させるべく、前記被膜ガラス製品を熱処理する工程とを有し、前記ガラスがクリアガラスでありかつ厚さ約2.5乃至3.5mmであるとき、前記工程により得られた被膜ガラス製品が、前記熱処理後において、透過率(T_{vis}, 10° obs.)が約76%以上、シート抵抗(Rs)が約12オーム/平方メートル未満、通常放射率E_nが約0.12未満、半球状放射率E_hが約0.16未満となる特性を有することを特徴とする熱処理可能な被膜ガラス製品の特性変化方法。

【請求項29】 前記ガラスがクリアガラスでありかつ厚さ約2.5乃至3.5mmであるとき、前記スパッタ

被膜ガラスが、熱処理前において、

透過率(T_{vis}, 10° obs.)が約70乃至73%以上、

シート抵抗(Rs)が約15オーム/平方メートル未満、

通常放射率E_nが約0.16未満、

半球状放射率E_hが約0.20未満となる特性を有する請求項28に記載の方法。

【請求項30】 前記通常放射率(E_n)が、熱処理後において約0.11未満でかつ熱処理前において約0.14であり、前記半球状放射率(E_h)が、熱処理後において約0.14未満でかつ熱処理前において約0.17である請求項29に記載の方法。

【請求項31】 前記熱処理工程が、前記スパッタ被膜ガラス製品の焼入れをすることを含む請求項29に記載の方法。

【請求項32】 前記第1のニッケル又はニクロムの層の厚さが、約20乃至50オングストロームであり、かつ前記第2のニッケル又はニクロムの層の厚さが、約7乃至15オングストロームである請求項29に記載の方法。

【請求項33】 前記銀の層の厚さが、約75オングストロームであり、前記第1のSi3N4の層の厚さが約350乃至450オングストロームであり、前記第2のSi3N4の層の厚さが約450乃至550オングストロームである請求項32に記載の方法。

【請求項34】 前記第1のニッケル又はニクロムの層の厚さが約45オングストロームであり、かつ前記第2のニッケル又はニクロムの層の厚さが約15オングストロームである請求項32に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、スパッタ被膜形成されたガラス及びその製造方法に関する。特に、本発明は、熱処理可能でかつ高い可視光透過率と優れた赤外線エネルギー反射特性とを呈する、建築用ガラスとして有用なスパッタ被膜形成されたガラス及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】建築用平ガラスとしては、例えば「フロート」工程によって製造されるようなものがあるが、これらのガラス上に太陽光を制御する被膜を形成するための主な技術を2つ挙げると、熱分解工程とマグネトロン・スパッタ被膜工程とがある。スパッタ被膜においてこれまで経験した欠点は、この被膜がしばしば容易にこすり取られる(すなわち、耐久性がない)ことと、格子などで仕切られた多面ガラスの窓を作る際に使用される高分子シール剤がこの被膜を傷めることである。また、これによって窓枠間のシール剤をも破損し、これらの間に有害な物質が蓄積されることとなる。一方、スパッタ被

膜は、多くの熱分解工程による被膜に比べて低い放射率と高い可視光透過率を有する点で従来有利とされてきた。後者の2つ特性は、おそらく所与の建築用ガラスがもつべきと考えられる最も重要な特性である。

【0003】「放射率」と「透過率」という用語は、技術的に周知であり、本明細書でも広く知られた意味においてこれらを用いる。よって、例えば「透過率」という用語は、ここでは太陽光透過率のことであり、すなわちこれは可視光透過率、赤外線エネルギー透過率、及び紫外光透過率からなる。従って、総太陽光エネルギー透過率は、通常、これら他の値の加重平均として特徴づけられる。これらの透過率に関して、ここでは標準光源C (10° obs., 特に指定しない場合)を用いる技法により、可視光線透過率は380乃至720nmにおいて、赤外光は800乃至2100nmにおいて、そして全太陽光は300乃至2100nmにおいて測定される。しかしながら以下に示すように、放射率については、特定の赤外光範囲(すなわち、2500乃至4000nm)を利用する。

【0004】可視光透過性は、公知の汎用的技術を用いて測定できる。例えば、ベックマン5240 (Beckman Sci. Inst. Corp. 製)等の分光光度計を用いて、各波長における透過率のスペクトル曲線が得られる。それから、ASTM E-308「CIEシステム使用による物体の色の算出方法」(ASTM規格年鑑、Vol. 14, 02)を用いて、可視光透過率が計算される。必要に応じ、記載のものよりも少ない数の波長ポイントを利用してもよい。可視光透過率を測定するための別の技術は、パシフィック・サイエンティフィック・コーポレーション (Pacific Scientific Corporation) により製造されている市販のスペクトルガード分光光度計のような分光高度計を使用する。この装置は、可視光透過率を直接測定し、報告する。

【0005】「放射率」(E)は、所定波長における光の吸収率と反射率の両方の測定単位あるいは特性である。それは通常、次の式によって表される。

$$E = 1 - \text{反射率 (フィルム)}$$

【0006】建築用には、放射率は赤外線スペクトルのいわゆる「中間赤外域」、また時には「遠赤外域」、すなわち約2500乃至4000nmにあることが極めて重要となる。この明細書で使用している放射率という用語は、一次ガラス製造業者協議会 (Primary Glass Manufacturers' Council) によって提案され、「放射分析測定を用いた、建築用平ガラス製品の放射率の測定及び演算方法 (Test Method for Measuring and Calculating Emittance of Architectural Flat Glass Products Using Radiometric Measurements)」と題され、放射率を演算するための赤外線エネルギー測定用に1991年提案のASTM規格によって特定されたように、この赤外域で測定した放射率について使用するものである。こ

の規格、及びその規定は、引例として記述する。この規格では、放射率は半球状放射率 (E_h) 及び通常放射率 (E_n) の2成分に分割される。

【0007】この放射率測定用データの実際の蓄積は、例えば「VW」アタッチメントを付けた分光光度計であるベックマンモデル4260 (Beckmann Sci. Inst. Corp.) を使用して従来より行われている。この分光光度計は、反射率対波長を測定し、これより放射率を上記の1991年提案のASTM規格を使用して算出する。

【0008】本明細書で使用している他の用語は「シート抵抗」である。シート抵抗 (R_s) は当業界で公知であり、その公知の意味に基づいて使用する。一般的に、この用語は、ガラス基板上の層構造を通過する電流に対するその層構造のある面積についての電気抵抗値をオームで示している。シート抵抗は、層がどの程度赤外線エネルギーを反射するかの指標であり、従ってこの特性の基準として放射率とともにしばしば使用されるので、多くの建築用ガラスにとって重要である。従来、シート抵抗は、4点探針型オーム計を用いて測定される。例えばマグネトロン・インストルメント・コーポレーション (Magnetron Instruments Corp.) のヘッドを有する非拘束型4点抵抗探針モデルM-800 (カリフォルニア州、サンタクララのシグナトン・コーポレーション (Signatone Corp.) 製) がある。

【0009】上記のように、ガラス窓がガラスに当る赤外線のほとんどを反射するように、多くの建築用ガラスは、可能な限り低放射率、低シート抵抗を有することが望ましい。一般的には、低放射率ガラスは、半球状放射率E_hが約0.16未満及び通常放射率E_nが約0.12未満と考えられる。同時に、シート抵抗R_sは、約10.5オーム/m²未満が望ましい。製品として使用可能なこのようなガラスは、通常、可能な限り可視光線を透過することが必要とされ、約2乃至6mm厚のガラスで透過率測定用のイルミナントC法を使用して約76%以上である。

【0010】本明細書で用いる「化学的耐性」は、2インチ×5インチの試料片を5% HCl 約500ccの中で1時間煮沸(すなわち約220°F)することにより決定される。この1時間の煮沸の後、この試料片に直径約0.003インチよりも大きいピンホールが見られない場合に合格したとみなされる。

【0011】本明細書で用いる「耐久性」は、2つの試験のうちの1つを用いて測定される。第1は、4インチ×4インチの試料と100乃至300回転で回転する2つのC. S. 10Fアブレーション・ホイールの各々に取付けられた500gの重りを用いる汎用的なテーパー・アブレーダ (Taber abrader) 試験である。第2に、耐久性は、パシフィック・サイエンティフィック・アブレーション・テスト (6インチ×17インチの試料に対して、11インチのナイロンブラシが、150gmsの荷

重を用いて500サイクルで周期的に被膜の上を通過する)によっても試験できる。双方の試験とも、もし可視光下において肉眼で見たとき、実質的に気付くような搔傷が見られなければ、合格とみなされ、よってその試料片は耐久性があると称される。また、あまり主要な評価方法ではないが、試料の引っかいていない部分と引っかいた部分との間の可視光の透過率の変化を測定し、透過率の減少を表す数値に置換える(例えば、減衰割合)ことによっても可能である。この減少を数値限界とすることによって、「合格」又は「不合格」の目印として設定することができる(例えば、「20%以上」は、設定される1つの限界である)。

【0012】本発明における「熱処理可能」という用語は、以下に述べる観点から、出願人による先の特許及び特許出願とは異なる意味で用いられる。本発明及び出願人による先の特許等のいずれにおいても、この用語は、熱処理後に均一化(さらに、好適例では化学的かつ機械的耐久性も伴う)によって許容できる製品が得られるという意味を含んでいた(そして本発明でもこの意味を含んでいる)。出願人による先の特許等では、好適例においては、太陽光制御特性(色も含む)が熱処理中に材質的に変化しないことも望ましいとされていた。一方、本発明においては、「熱処理可能」という用語は、必ずしも上記のような制限を含んでいない。なぜなら、いくつかの実施例では、別の(例えば、非熱処理の)製品の特性に適合させるためにその太陽光制御特性が顕著に変化することが望ましいとされる場合もあるからである。しかしながら、本発明では、根本的な太陽光制御特性は、予め設定され又所望されるべきものとされる。もちろん、熱処理は、どのような程度であっても、熱処理前の製品の均一性及び又は好適例における機械的かつ化学的耐久性)に実質的に悪影響を及ぼしてはならない(ただし、熱処理が上記の特性を改善するような範囲を除く)。

【0013】マグネトロン・スパッタによりフロートガラスシート上に金属及び又は金属酸化物もしくは金属窒化物の積層膜を形成することで建築用ガラスを製造する技術は、周知であり、既知の金属(例えば、Ag、Au等)、酸化物及び窒化物(窒化ケイ素(Si₃N₄)を含む)による多くの組合せとその順序が試みられかつ報告されている。このような技術では、平板状又は円筒状のターゲットあるいは双方の組合せ及び多重ターゲット・ゾーンを利用することによりその所望の製造物を得ることができる。本発明において使用する好適な装置例は、当業者には周知であるが、エアコ・コーポレーション(Airco Corporation)の製品であるマグネトロン・スパッタ被膜形成装置である。この製品は、引例として記載の米国特許第4356073号及び第4422916号に記載されている。

【0014】特に、上記エアコ・コーポレーションのス

パッタ被膜形成装置を使用してガラス(標準フロートガラス)から、Si₃N₄/Ni:Cr/Ag/Ni:Cr/Si₃N₄のような連続的に外方へ積層系を有する建築用ガラスを製造することは公知である。個々で、実際に、Ni:Cr合金(つまり、ニクロム)はNi対Crの重量比が、80対20であり、2つのニクロム層は7オングストロームの厚さと報告されており、Ag層は約70オングストローム厚(特にAgが100オングストロームと記されるときを除いて)とされ、Si₃N₄層は比較的厚い(例えば、下層には320オングストロームで上層には450オングストローム)。2つのニクロム層は互いに調整されることによって、実質的に等しい厚さを有する。接着性を改善するためにこれらのニクロム層の厚さを互いに調整することは、設定中に被膜形成装置の関係するパラメータを調整することによって行われることは公知である。

【0015】図1は、図2に示されるこの公知のエアコ・コーポレーションの製品を製造するために用いられる、上記の典型的なエアコ・コーポレーション製スパッタ被膜形成装置を概略的に示したものである。図1では、第1、第2、第4及び第5ゾーンはシリコン(ケイ素、Si)の円筒状ターゲット(t1-12及びt19-30)で作られ、スパッタリングは、窒素100%雰囲気で行う。第3ゾーンは、通常平面状ターゲットPを用い、Ni:Cr/Ag/Ni:Crの中間の3層を作るために使用される。第3ゾーンではアルゴン100%の雰囲気を用いる。

【0016】このガラス被膜では、良好な機械的耐久性及び化学的耐性(すなわち、この被膜は耐引っかき性、耐磨耗性、及び化学的安定性を有する)が実現されることにより、熱分解被膜形成と比較してこの特性は良好なレベルを達成するが、実用上の他の特性、つまり、低反射率の建築用ガラスに通常必要とされる赤外線反射率や可視光透過率特性のレベルには達しないことが判明していた。例えば、少なくとも3mm厚のガラスについては、図2に示した製品の可視光透過率(I11、C10°)は、通常約76%程度にすぎず、Ehは約0.20乃至0.22、Enは約0.14乃至0.17である。これらの放射率の値は双方とも、どちらかといえば高い方である。加えて、シート抵抗Rsは、比較的高い15.8オーム/平方メートルである(より望ましい値は、約12.0未満である)。

【0017】さらに、この図2のガラスは、熱処理不能であることがわかっており、従って、被膜や基板に悪影響を与えることなく、曲げたり、焼入れしたり、熱強化することができない。その理由は、熱処理を受けたとき、Agの層が不連続となりボイドが発生するからである。その結果、Ag層が不均一となるために放射率が大きく上がってしまう。また、化学的耐性が非常に悪くなり、そして透過率は非常に上がる。

【0018】以上のように、これらの被膜は、耐久性は著しく向上しかつ汎用的なシール剤と適合することがわかったにも拘わらず、太陽光制御特性及び熱処理可能性が、多くの近代建築の目的に最適なレベルよりも劣るものであった。

【0019】そして、図1の装置及び雰囲気を用い、かつスパッタ動作に対する速度と電気的なパワーを制御することによって、公知のエアコ式工程では、図2の従来技術によるような積層系が作製される。この図2では、ガラス基板Gが示されている。このようなガラス基板は、好適には約2乃至6mm厚のガラスシートであり、通常、公知のフロート工程により作製され、従来この工程で採られてきた典型的なソーダライムシリカ組成を有する。第1及び第2のゾーンでは、本質的にSi3N4からなる第1の下層被膜1が形成される。その厚さの数値は、約325オングストロームである。第1及び第2のゾーンは、実質的に100%窒素中で実施される。次に、第3のゾーンは、実質的に100%アルゴン雰囲気中で実施され、先ず比較的に厚い（例えば、7オングストローム）80対20のニクロム層3を形成し、その後比較的不連続なAg層5を形成する。この不連続性は、ボイド7によって示されている。この同じ第3のゾーン内で、Agに対してもう1層の等しい厚さ（例えば、7オングストローム）の80対20のニクロム層9が形成される。双方のニクロム層とも実質的に同じ厚さである。それから、第4及び第5のゾーン内で最上層被膜11であるSi3N4が形成される。この層は、パワーを上げることにより下層被膜1の厚さよりもいくらか厚くされる（例えば、約450オングストローム）。このガラスの太陽光制御特性が所望のレベルよりも低いことは前述の通りである。

【0020】図2に示したこのエアコ式工程による積層系の他にも、Ag及び又はニクロム層を赤外線反射や他の光線制御の目的で含む他の被膜が特許や学術文献で報告されている。例えば、ファブリ・ペロー・フィルタ及び他の従来技術による被膜や技法が、米国特許第3682528号及び4799745号に開示されている（そして従来技術がその中で議論されまた引用されている）。さらにまた、誘電体、金属の積層体については、例えば、米国特許第4179181号、3698946号、3978273号、3901997号、及び3889026号の他、多数の特許がある。以上のような他の被膜が公知であり又は報告されているが、本発明に先立って、高い生産性をもつスパッタ被膜形成工程の利用が可能であると同時に、熱分解被膜の耐久性に近いまたは匹敵するのみでなく優れた太陽光制御特性も兼ね備えるものは未だ開示されておらずまた実現されていないものと信ずる。

【0021】建築及び自動車の設計において、金属及び金属酸化物被膜をもつガラスは、周知のものである。特

許及び他の学術文献において多数の報告があるように、このようなガラスは、通常、被膜の積層系を操作することによって、良好な許容レベルの反射率、透過率、放射率、化学的耐性、及び耐久性、さらに所望の色を実現している。例えば、これに関しては、ごく一部であるが米国特許第3935351号、4413877号、4462883号、3826728号、3681042号、3798146号、及び459413号がある。

【0022】別のエアコ式工程による従来技術の被膜ガラスには、エアコ・コーポレーションの「エアクール72」又は「エアクール76」があるが、本質的に次の層からなっている。すなわち、基板から外方へ向かって、SnO2/Al/Ag/Al/SnO2となっている。これらの被膜ガラスは熱処理可能であるが、比較的に柔らかく耐久性に欠ける。

【0023】近年、被膜ガラスの普及により、被膜ガラス製品を得る多くの試みがなされている。これは、熱処理に先立って被膜することができ、その後、被膜の特性やガラス自体に好ましくない変更を与えることなく熱処理することができるものである（すなわち、結果的にガラス製品となる）。

【0024】この理由の1つは、例えば、既に曲げられたガラス片上に均一な被膜を形成することは極めて困難だからである。周知であるが、もし平板ガラス表面に被膜形成した後に曲げることができたならば、先にガラスを曲げておく場合に比べて、均一な被膜を得るためにはるかに単純な技術を用いることができる。このことは、建築用、自動車用、及び住宅用ガラスにおいて事実である。

【0025】被膜形成された熱処理可能なガラス製品、すなわちその後焼入れや曲げや熱強化として知られる技術によって熱処理されるガラス製品を作製するための技術は過去にも開発されている。一般的に、これらの従来の被膜ガラス製品（例えば図2の製品）の多くは、経済的な曲げ、焼入れ及び又は熱強化を実現するために必要な比較的高温（すなわち、1150乃至1450°F）において熱処理することができないという欠点を有する。つまり、そのような技術においては、その被膜や基板に悪影響を与えずに熱処理を実現するために、温度を約1100°F又はそれ未満に維持する必要があるという欠点がある。この状況、すなわち、被膜や基板に対して何ら実質的な悪影響がないということが、本明細書中で使用される「熱処理可能」という用語が、前述の定義と併せて、根本的に意味するところである。

【0026】これに関係して、米国特許第5188887号は、従来技術として、本発明で定義される用語としての「熱処理可能」な被膜系を開示している。なぜなら、この被膜系は前述のより高い温度において無事に熱処理でき、焼入れや曲げや熱強化を経ているにも拘わらず所望の形成物を得ることができる。一般的に、これら

の従来技術による被膜組成は、積層系における均一性を得るべく金属層として高ニッケル含有量の合金を使用しており、好適例では、ヘイネス(Haynes)214として知られる合金であり、これは実質的に75.45%Ni、4.00%Fe、16.00%Cr、0.04%C、4.45%Al、及び0.01%Y(ただし、重量%による)からなる。ヘイネス214等の高ニッケル含有量の合金を用いることによって、及びその上に一定比の酸化錫(SnO₂)を単層又は他の層(例えば、同じ一定比の酸化錫の下層、及び又は上層のSnO₂と高ニッケル含有量合金との間のAl中間層)とともに被膜することによって、色、機械的耐久性、放射率、反射率又は透過率を実質的に損なうことなく、約1150乃至1450°Fの高い温度における約2乃至30分のガラス製品の熱処理可能性が実現されることが明らかとなった。よって、これらの組成物は、米国特許第4790922号、4816034号、4826525号、4715879号及び4857094号に開示された従来の熱処理可能な系を上回る優れた特性を実現する。

【0027】前述の開示の他に、レイボールド(Leybold)風避けガラス系TCC-2000もまた公知である。この系は、一般的には米国特許第5201926号に開示されている。この系では、4層又は5層の金属及び金属酸化物の層を用いてスパッタ被膜ガラスを得る。このガラスは、1100°Fまでの温度においてある程度熱処理可能であり、曲げ又は曲げのない風避けガラスを作製するための予備被膜ガラスとして用いることができるが、熱処理が短時間であるという制限がある。通常、ガラス基板から外方へ向かって、酸化錫による第1の層、ニッケル/クロム合金による第2の層(普通、約80/20の比)、銀による第3の層、ニッケル・クロム合金による第4の層、及び酸化錫による第5の層から形成される。比較的熱処理温度の上限が低いことに加えて、得られる被膜が、どちらかといえば柔らかで、許容できない低い化学的耐性を呈する。よってこのガラスは耐久性がないために、実際にはラミネートガラス風避けの内面のみ用いることができる。米国特許第5201926号では、この系の上層及び又は下層の酸化錫層上にさらに二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化タンタル、酸化ジルコニウム又はこれらの混合を用いる。また、この特許では、銀層を、少なくとも50重量%の銀合金としてもよいことに触れている。報告されている層の厚さは、それぞれ(ガラスから外方へ向かって)、35nm、2nm、20nm、2nm及び35nmである。

【0028】米国特許第5229194号は、本発明の米国出願日より1年以上前に市販されている従来技術であるが、熱処理可能なスパッタ被膜形成において、米国特許第5188887の開示と比較しても極めて有益な開示がされている。当該特許発明では、熱処理可能な

(本明細書で定義する意味で)スパッタ被膜ガラスの面積において独自の結果が得られている。特に自動車の「プライバシー」ウィンドウとして使用されるときに、ニッケル金属又は高ニッケル含有量合金層が、ニッケルの酸化物もしくは窒化物又は高ニッケル含有量合金の別の層である下側被膜層及び上側被膜層によって覆われている場合において、そしてさらにSnO₂、ZnO、TiO₂又はそれらの酸化物合金による上側被膜層が用いられている場合においてである。シリコンもまた、高ニッケル金属層の第1の上側被膜層として有用であることにも触れられている。上記の米国特許第5229194号の内容については、ここに参照する。

【0029】米国特許第5229194号に開示された積層系は、特に熱処理可能でありかつ耐磨耗性があることが明らかとなった。しかしながら、あるものは初期に化学的耐性があることがわかったが、ある系では大量生産に移行した場合に、比較的厳しい1時間の5%HCl煮沸による化学的耐性試験(前述の通り)に合格しないことが判明した。しかしながら、これらの赤外線及び紫外線反射特性は、使用する広い範囲において優れていることがわかった。ところがさらに、これらの可視光透過率の値は、プライバシー・ウィンドウとして使用するには低いことが望ましいのではあるが、高い可視光透過率が要求される建築や住居用のガラス窓又はパネルとして実際に使用するには低すぎるということが明らかとなった。よって、プライバシー・ウィンドウ用のガラスシートに被膜形成した後に、建築や住居用の被膜ガラスの注文に応じるべくスパッタ被膜形成装置を製造のために用いようとするときには、新たな積層系を形成できるようにその稼働中の被膜形成装置を停止しなければならなかった。もしこのような停止を避けることができるならば、経済的に極めて有益である。

【0030】本出願人による米国特許出願第07/876350号(1992年4月30日出願、以降「第876350号」と称する場合がある)「高性能、高耐久性、低放射率ガラスおよびその製法(High Performance, Durable, Low-E Glass and Method of Making Same)」では、良好な化学的機械的耐久性を有するのみではなく太陽光制御特性をも有することから建築及び住宅用に利用できる独自のスパッタ被膜積層系が開示されている。これらの積層系は、その半球状放射率E_hが一般に約0.16未満でありかつその通常放射率E_nが一般に約0.12未満であるので「低放射率」ガラス(被膜)と見るのが適当である。別の方法で測定されたそのシート抵抗は、好適には約10.50オーム/平方メートル未満である。さらに、通常のガラスの厚さ(例えば2乃至6mm)については、可視光透過率が好適には約78%以上である(前述の米国特許第5229194号の熱処理可能なプライバシー・ウィンドウの積層系の好適例では約22乃至23%にすぎない)。

【0031】前述の第876350号は、その独自の低放射率、高可視光透過率($T>78\%$ 、 $E_n<0.12$ 、等)が得られるとともにその良好な化学的耐性と耐磨耗性が実現されるものとしてここに参照する。その第1の5層からなる実施例は、一般的に、(ガラス基板から外方へ向って)Si3N4の下層被膜、第1のニッケル又はニッケル合金(例えばニクロム)の層、銀の層、第2のニッケル又はニッケル合金の層、及びSi3N4の上層被膜からなる。他の好適例においては、ガラス基板から外方に向って、実質的にSi3N4/Ni:Cr/Ag/Ni:Cr/Ag/Ni:Cr/Ag/Ni:Cr/Si3N4からなる。この7層系は、前述の5層系よりもある程度高い耐久性と耐引っかき性を呈することが明らかとなった。しかしながら、各系において、好適なNi:Cr層はニクロムすなわちニッケル対クロムの比率が80対20であり、かつクロムの部分は実質的にクロムの窒化物として形成される。なぜなら、Ni:Cr層は、窒素を含む雰囲気中で形成されるからである。

【0032】好ましくないことに、この耐久性のある、低放射率、高可視光透過率のガラス積層系は、熱処理不可能であることが明らかとなった。熱処理できない理由は、金属銀層が熱処理中に濡れないために不連続となるからである。この場合は、Ni:Crによる周りの層が熱処理中に銀層の連続性を維持するに不十分だからである。従って、他の点では有益な積層系であるが、その後で焼入れや熱強化や曲げ等の熱処理をされるガラス積層系の場合、利用することができない。好ましくないことに、低放射率を得るためにはこの銀の層を使用する必要がある。

【0033】この観点から、建築用、住宅用、及び自動車用として使用するためには、被膜ガラスを焼入れしたり、曲げたり、又は熱強化したりすることが必要とされることを注記する。最も明らかな例として、建築用のセッティングにおいては、前述の第876350号の熱処理不能なガラスとともに熱処理可能で「焼入れ可能等の」ガラスを使用することが、しばしば要求される。従って、第876350号の熱処理不能なガラスの特性と実質的に適合する特性(色、放射率、シート抵抗等)を呈する熱処理可能なガラスの製造に対する必要性が喚起される。それによって、双方をともに使用することができ、例えば、同じビルディング内で並べて配置することができる。

【0034】本出願人による米国特許出願第08/102281号(1993年8月5日出願、以降、「第102281号」と称する場合がある)は、優れた熱処理可能なガラス積層系を開示しており、ここに参照する。このような積層系は、一般的に多数のファミリーである積層系を含み、各々が、その構成層であるSi3N4及びNi:Cr及び又はそれらの酸化物からなる層を形成するためにスパッタ被膜形成ターゲットと雰囲気を使用する

ことを含む。熱処理後における第102281号に記載の被膜ガラス製品は、優れているが、前述の第876350号に記載の非熱処理ガラスの光学特性と実質的に類似するか又は実質的に適合する光学特性を呈さない。それにも拘らず、すなわち、熱処理後に別の非熱処理形態のガラスに適合するような系の要求を満たさないにも拘らず、その被膜ガラス製品を製造することができる。なぜなら、その積層の各構成層は、本発明のガラス及び第876250号のタイプのガラスと同様のスパッタ被膜形成動作をわずかに変更するだけだからである。このことは、本発明における重要な特徴であり見地である。

【0035】実際に、本発明の重要な見地及び重大な態様については、以下に詳細に述べるが、これらは、スパッタ被膜形成動作をわずかに調整するだけで各々がいくらか異なるスパッタ被膜形成製品をフレキシブルな範囲で製造することができ、それによって顧客の様々な要望の範囲を満たすことができるという長い間の要求を満足するものである。例えば、本発明によれば以下の詳述するように、エアコ・コーポレーションのスパッタ被膜形成装置である、シリコン、Ni:Cr、及びAgターゲットを用いる通常の30ターゲット内において、スパッタ被膜形成装置のパラメータの単純な調整により単一工程で、前述の第102281号で開示されたような自動車工業製品(例えば、風避けにするために後で曲げる被膜ガラスシート)や、前述の第876350号で開示された焼入れしない建築(ビルディング)工業製品並びに焼入れ及び曲げ可能な建築(ビルディング)用及び自動車用製品を製造することができるようになり、しかもこれらは、第876350号の開示におけるガラスと光学的に適合する。

【0036】

【発明が解決しようとする課題】従って、スパッタ被膜ガラス積層系についての技術において、熱処理された(焼入れや曲げ等)後に、前述の第876350号の低放射率熱処理不能な被膜ガラスの光学的特性に実質的に適合するかまたは実質的に類似する光学的特性を有し、しかも好ましくは、前述の熱処理不能なガラスと同じ操作で製造可能であってスパッタ被膜形成装置の稼働を停止しなくてもよいような技術が必要であることは明らかである。本発明の目的は、上記の必要性及び以下に示す当業者にとっては自明の他の必要性を満たすことである。

【0037】本明細書において、「Si3N4」という用語は、一般的に窒化ケイ素の形成を意味し、精密な化学量論的な窒化ケイ素である必要はなく、またその窒化ケイ素により形成される層が完全に窒化ケイ素のみからなっている必要もない。なぜなら、ある場合には、使用されたターゲットが少量のアルミニウムのような元素をドーブされていることもあり、その元素が層の元素として現れたりまたその窒化物が現れたりするからである。よ

って、本明細書における「Si₃N₄」という用語は、端的に言えば実質的にシリコンの窒化物からなる層を指す。

【0038】少なくとも金属状態におけるニッケルとクロムの何らかの組合せを含む層を指す一般的な意味と同様の使い方で「ニクロム」という用語が本明細書で用いられているが、酸化物であってもよい。同様に、「銀」という用語は、実質的に金属銀からなる層を意味しているが、積層系全体における銀の特性に悪影響を及ぼさないような他の何らかの元素を少量含んでいてもよい。

【0039】

【課題を解決するための手段】本発明は、スパッタ被膜積層系を有する熱処理可能な被膜ガラス製品を提供する

透過率 (I₁₁, C10° obs.)
シート抵抗 (R_s)
通常放射率 (E_n)
半球状放射率 (E_h)

約76乃至78%
約12オーム/平方メートル未満
約0.12未満
約0.16未満

【0040】好適例では、このガラス製品（製造物）は、先に定義した「化学的耐性」及び「耐久性」を呈す

透過率 (I₁₁, C10° obs.)
シート抵抗 (R_s)
通常放射率 (E_n)
半球状放射率 (E_h)

る。さらに好適例では、被膜ガラス基板がクリアであるとき、熱処理前に以下の特性を有する。

約70乃至73%
約15オーム/平方メートル未満
約0.16未満
約0.20未満

【0041】他の好適例では、通常放射率E_nが、熱処理前に約0.15又はそれ未満（例えば、0.14）、熱処理後に約0.11又はそれ未満（例えば0.10）であり、半球状放射率E_hが、熱処理前に約0.18又はそれ未満（例えば、0.17）、熱処理後に約0.14又はそれ未満（例えば0.13）であり、そして基板に近い方のSi₃N₄の厚さが約375オングストローム及びもう1つのSi₃N₄の厚さが約500オングストロームである。本発明のさらに別の好適例では、スパッタ被膜である第1のニッケル又はニクロム層の厚さが、もう1つのニッケル又はニクロム層の厚さの約3倍であり、すなわち、スパッタ被膜である第1のニッケル又はニクロム層が約20乃至50オングストローム、第2のニッケル又はニクロム層が約7乃至15オングストロームである。本発明のさらに別の好適例では、スパッタ被膜積層系が、実質的に上記の5つの層からなりかつ銀の層の厚さが約75オングストロームである。

【0042】さらに、本発明は、熱処理された、薄い、

透過率 (I₁₁, C10° obs.)
シート抵抗 (R_s)
通常放射率 (E_n)
半球状放射率 (E_h)

約76乃至78%
約12オーム/平方メートル未満
約0.12未満
約0.16未満

【0043】本発明の一好適例では、熱処理は、焼入れ、曲げ、又は熱強化の中から選択される。さらに別の好適例では、熱処理工程が、被膜ガラスを約1150乃至1450°Fに少なくとも5分間加熱した後急冷することによって焼入れすることからなり、この加熱工程及

ことによって上記の要求を満たすものである。このスパッタ被膜積層系は、ガラスから外方へ向って、(a)約350乃至450オングストロームの厚さの第1のSi₃N₄の層、(b)約20オングストローム以上の厚さの第1のニッケル又はニクロムの層、(c)約50乃至120オングストロームの厚さの銀の層、(d)少なくとも約7オングストロームの厚さの第2のニッケル又はニクロムの層、(e)約450乃至550オングストロームの第2のSi₃N₄の層からなり、ガラスが、クリア・ガラスでありかつ厚さ約2.5乃至3.5mmであるとき、被膜ガラス製品は、熱処理後に以下の特性を有する。

耐久性のある、太陽光制御機能をもつ積層系をガラス基板上に形成する方法を提供することによって前述の技術上の要求を満たすものである。この方法は以下の工程を含む。すなわち、(a)含窒素雰囲気中において下側被膜層であるSi₃N₄をスパッタ被膜する工程と、(b)不活性ガス雰囲気中において、少なくとも約20オングストロームの厚さの第1のニッケル又はニクロムの層をスパッタ被膜する工程と、(c)不活性ガス雰囲気中において、銀の層をスパッタ被膜する工程と、(d)不活性ガス雰囲気中において、約7乃至15オングストロームの厚さの第2のニッケル又はニクロムの層をスパッタ被膜する工程と、(e)含窒素雰囲気中において上側被膜層であるSi₃N₄をスパッタ被膜する工程と、その後、被膜ガラスを熱処理する工程とを含み、この熱処理されたスパッタ被膜ガラスは、ガラス基板がクリアガラスでありかつ厚さが約2.5乃至3.5mmであるとき以下の特性を有する。

び急冷工程は、そのガラスを焼入れするに十分な期間である。さらに別の好適例では、被膜ガラスが、そのガラス製品を曲げられるように十分な温度でかつ十分な期間加熱された後、曲げることができる状態であるうちにそのガラスを所望の形に曲げる。さらに別の好適例では、

スパッタ被膜形成が、複数の互いに独立したゾーン内で実施される。その際スパッタ被膜形成によりSi₃N₄の層を形成する工程が、少なくとも2つの別々のゾーンにおいて実施され、それぞれが、実質的に約80%の窒素と約20%のアルゴンからなる雰囲気有する。さらに、ニッケル又はニクロム層を形成する工程及び銀の層を形成する工程が、同じゾーン内で実施され、かつそのスパッタ被膜が、実質的に(a)本質的に100%アルゴン、又は(b)約95%のアルゴンと約5%の酸素のいずれかからなる雰囲気内において同じゾーンで実施される。

【0044】本発明は、少なくとも2つのスパッタ被膜ガラス製品を連続的に製造するためのプロセスを提供することによって前述の技術的要求を満たすものである。これら2つの製品は、少なくとも1つの太陽光制御特性もしくは熱処理可能性の可否のいずれか又は双方に関して互いに本質的に異なり、そして各ガラス製品のスパッタ被膜は、複数のスパッタ被膜層から構成され、Si₃N₄及びニッケル／クロム組成物を含むスパッタ被膜積層系を形成する。このプロセスは以下の工程を含む。すなわち、(a)第1の積層系を第1のガラス製品上に作製するために組上げられた複数の雰囲気ゾーン内における複数のターゲットを有しかつ実質的にこれらターゲット及びゾーンの全てが第1の積層系を作製するために用いられるようなスパッタ被膜形成装置を設ける工程と、(b)工程(a)において設けられた前記装置を用いて、前記第1のガラス製品上に第1の積層系をスパッタ被膜する工程と、(c)その後、第2のガラス製品上に第2の積層系を作製するべく実質的にターゲット及びゾーンの全てが第2の積層系を作製するために用いられるような装置を設けるために、前記複数のターゲットのいずれも追加もしくは置換したりすることなく、かつ、前記雰囲気ゾーンの大きさを拡大もしくは縮小すること

透過率(T₁₀₀, C10° obs.)

シート抵抗(R_s)

通常放射率(E_n)

半球状放射率(E_h)

を有するべく前記被膜ガラス製品を熱処理する工程とを含む。

【0047】本発明の一好適例では、ガラス基板がクリ

透過率(T₁₀₀, C10° obs.)

シート抵抗(R_s)

通常放射率(E_n)

半球状放射率(E_h)

【0048】さらに別の好適例では、熱処理前のE_nが約0.14であって、その場合E_hは、熱処理後に約0.14未満、熱処理前に約0.17である。以下に、本発明を一実施例に関して図を参照して説明する。

【0049】

【実施例】図1は、前述のエアコ・コーポレーション製

なく工程(a)の装置を変更する工程と、(d)その後に、工程(c)において設けられた前記装置を用いて、前記第2のガラス製品上に第2の積層系をスパッタ被膜する工程とを含む。

【0045】本発明の一好適例では、スパッタ被膜形成装置は、約30個又はそれ以下のターゲットと約6個又はそれ以下の雰囲気ゾーンを有する。さらに別の好適例では、スパッタ被膜ガラス製品のうちの1つのみが熱処理可能であるが、それが熱処理された後は、双方のスパッタ被膜ガラス製品とも実質的に同じ太陽光制御特性を有する。すなわち前述の可視光透過率、色、及び放射率によって定義された特性である。さらに別の好適例では、熱処理可能なスパッタ被膜ガラス製品が熱処理される前には、前述の可視光透過率、色、又は放射率のうちの少なくとも1つによって定義される太陽光制御特性が実質的に異なっている。

【0046】さらに本発明は、熱処理可能なスパッタ被膜ガラス製品を熱処理することにより、その少なくとも1つの太陽光制御特性を、所定のレベルまで変化させる方法を提供することによって前述の技術的要求を満たすものである。この方法は以下の工程を含む。

(a) ガラス基板から外方へ向かって、(i)第1のSi₃N₄の層、(ii)第1のニッケル又はニクロムの層、(iii)銀の層、(iv)第2のニッケル又はニクロムの層、及び(v)第2のSi₃N₄の層

からなる積層系を前記ガラス基板上にスパッタ被膜することによって熱処理可能な被膜ガラス製品を作製する工程と、

(b) 可視光透過率、放射率又は色の中から選択された少なくとも1つの太陽光制御特性を著しく変化させることにより、前記ガラス基板がクリアガラスでかつ厚さ約2.5乃至3.5mmのときに熱処理後の最終的な被膜ガラス製品が以下の特性、すなわち

約76%以上

約12オーム／平方メートル未満

約0.12未満

約0.16未満

アガラスでかつ厚さ約2.5乃至3.5mmのときに熱処理前のスパッタ被膜ガラス製品が以下の特性を有する。

約70乃至73%

約15オーム／平方メートル未満

約0.16未満

約0.20未満

の装置等の汎用的なマグネトロン・スパッタ被膜形成装置を示している。本発明の実施においては、好適には第1から第5までの5つのゾーンが用いられるが、任意の数(例えば、6)を用いることができる。被膜層は、図の矢印Aの方向へ進みながらガラスG上に連続的に形成される。第1のゾーンは、好適にはシリコン(Si)で

ある6個の回転可能な円筒状ターゲット1-6を具備する(例えば、導電性のためにA1に約3乃至5重量%のSiをドーピングする)。第2のゾーンは、同じSi材によるさらに6個の円筒状ターゲット7-12を具備する。同様な形で、第4及び第5のゾーンもそれぞれ、同じSi材による6個の円筒状ターゲット19-24及び25-30を具備する。第1、第2、第4及び第5のゾーンの各々は、好適には3個の陰極(図示せず)を利用しており、各陰極は、上記の回転可能なシリコン・ターゲットのうちの2つに対して働く。

【0050】真中の第3のゾーンは、3個の平板ターゲットP1-3(すなわち、それぞれ符号31、16及び33で示される)か、6個の回転可能な円筒状ターゲットか、又はこれらの組合せのいずれかから形成され、図3に示される5層の積層被膜系の中の中心の3層を作製するためのものである。もちろん、第3のゾーンを、図2に示す従来技術であるエアコ式積層系の中央の3層を作製するために用いることもできる。すなわち、前述の第876350号の5層の熱処理可能な被膜ガラスの中央の3層及び第102281号の熱処理可能な被膜層である。

【0051】後に実施例において詳述するが、これらの3つの異なるガラスは、単にこのスパッタ被膜形成装置の所定のゾーン内のパワーレベルと雰囲気とを調整することによって、ターゲットを変更したり装置を停止することなく同じスパッタ被膜形成装置内で全て連続的に、任意の順序で次々に製造可能である。

【0052】稼働中には、第1から第5のゾーンは、両端と同様に適当なカーテンCで区切られている。それによって、各ゾーン内を所与の制御された雰囲気とすることができ、これら全ては周知のスパッタ被膜形成技術における汎用的な装置である。

【0053】図3は、図1の装置を用いて形成できる、本発明による熱処理可能な被膜ガラスを示している。図示のとおり、フロートガラス(厚さ約2乃至6mm)基板Gの上に5層が形成される。任意の形式又は大きさのフロートガラス基板を用いることができる(例えば、クリア、グリーン等)。例えば、ガラス基板Gが、厚さ2.5乃至3.5mmのクリアガラスでもよい。

【0054】第1の層101は、Si₃N₄(以降、窒化ケイ素と記載する)であり、第1及び第2のゾーンにおいて好適には約80%の窒素と約20%のアルゴン雰囲気を用いて形成される。任意ではあるが、ある条件下では、第1及び第2のゾーンにおいて実質的に100%窒素の雰囲気を用いる場合もある。第1及び第2のゾーンの圧力は、好適には約2.0乃至3.0×10⁻³Torrに維持される(最も好適なのは、約2.0×10⁻³Torrである)。

【0055】厚さ約2.5乃至3.5mmのクリアガラス基板が用いられるとき、被膜ガラスの可視光透過率

は、第1のゾーンの後に約86乃至90%、第2のゾーンの後に約81乃至84%である。

【0056】次に、金属層103、105、及び107が第3のゾーンで形成される。第3のゾーンは、好適には実質的に100%アルゴンの処理ガスを1乃至2×10⁻³Torrの圧力で用いる。任意であるが、少量の酸素(例えば、約5乃至10%)を第3のゾーンで用いてもよい。本実施例では、平板ターゲットP1(31)が、80/20のニクロムであるのが好ましいが、ニッケル又は他のニッケルベースの合金でもよい。

【0057】ターゲットP1を介して形成される層103の厚さは、本発明の一実施例の重要な態様であると考え、ニッケル・クロム下側被膜層103を変えることによって、いくつかの例では、図2に示す標準的な従来技術であるエアコ製被膜ガラス製造物や前述の第876350号に記載された5層被膜ガラスのファクタのうち約2乃至4のファクタ(例えば、約3)に関して変えることによって、得られる被膜ガラス製品が、汎用的な熱処理(例えば、焼入れ等)工程によって熱処理可能であり、しかもそのガラス製品の均一性に悪影響を及ぼすことなく所望のかつ所定の太陽光制御特性を有することが判明した。この点において驚くべきことに、本発明の好適例では、初期の非熱処理被膜の光学特性(色、放射率、反射率、透過率等)が、熱処理の間に本質的に調整されることによって熱処理後の同じ光学特性が、前述の第876350号に記載の5層非熱処理被膜ガラスの光学特性とほとんど完全に適合することが明らかとなった。

【0058】これに関しては、下層側のニッケル又はニクロム層103を厚くするのみでよいことが判明した。上層側のニッケル又はニクロム層107を厚くしても、意外なことに、熱処理可能な製品は得られず、また双方の層を厚くすると、熱処理可能とはなるが、前述の第876350号の光学特性に適合するような可視光透過率が低すぎるものが得られる。

【0059】従ってこのことから、下層側のニッケルベース層103は、約20オングストローム以上の厚さとなるまでスパッタ被膜される(好適には、約30乃至50オングストロームであり、さらに好適には約45オングストロームである)。これは、単にターゲットP1へのパワーを、ターゲットP3(33)により上層側のニッケルベース層107を作製するために用いるパワーよりも約2乃至3倍大きくするのみで簡便に実現される。同様の方法で、本発明による下層側のニッケル又はニクロム被膜層は、前述の第876350号のスパッタ被膜形成装置の設定におけるターゲットP1のパワー・レベルを約2乃至3ファクタだけ上げるだけで、ガラス基板に対して適用することができる。この結果、本発明による被膜ガラス製品が製造され、それは前述の第876350号の5層被膜ガラスとは異なっている。なぜなら、

本発明による下層側のニッケル又はニクロム層は、前述の第876350号のそれよりも実質的に厚いからである（例えば、2乃至3倍の厚さ）。

【0060】そして、下層側のニッケルベース層103がターゲットP1及び対応する陰極（図示せず）を介して形成された後、銀ベースの層105が形成される。平板銀ターゲットP2（16）は、この銀層105を約50乃至120オングストロームの厚さまで形成するために用いられる（自明であるが、回転可能な円筒状ターゲットを用いることもできる）。この銀層105は、好適には約75オングストロームの厚さである。この実施例の銀層は、前述の第876350号の銀層よりも僅かに薄い。ここでも、単純なパワー調整が必要なだけである（第876350号のターゲットP2に対するパワーを僅かに減らす）。

【0061】次に、もう1層の実質的に純粋な金属の80/20ニクロム（又は他のニッケルベースの）層107が、最初のニッケル又はニクロム層103と同じ方法で形成される。最初の層103との違いは、厚く形成された最初の層103と比べてこの層107が実質的に薄いということである。ニクロム層107は、好適には約9乃至15オングストロームの厚さであるが、もっと薄くてもよい（例えば、約7オングストローム）。本発明による第2のニッケル又はニクロム層と前述の第876350号とは、互いに同じ方法で実質的に近い厚さに形成される。

【0062】本発明の一実施例では、下層側すなわち第1のニクロム層103が約45オングストロームの厚さであり、上層側すなわち第2のニクロム層107が約15オングストロームの厚さである。従って、下層側のニクロム層103の厚さの上層側のニクロム層107の厚さに対する好適な比は、約3:1である。

【0063】平板ターゲットP3（33）は、上層側のニクロム層107を形成するために用いられる。この第2のニクロム用ターゲットP3に対するパワーは、第1のニクロム用ターゲットP1に対するパワーの3分の1から2分の1であって、前述の第876350号の第2のニッケル又はニクロム用ターゲットP3に対するパワーと近い。第3のゾーンを出た後、この時点での実際の積層は、窒化ケイ素/ニッケル-クロム/銀/ニッケル-クロムからなっており、厚さ約2.5乃至3.5mmのクリアガラスを用いた場合には約52乃至54%の可視光透過率を有する。

【0064】続いて、この被膜ガラスは第4のゾーンへ移動する。ここでの処理ガスは、実質的に100%窒素でもよく、又はより好適には窒素とアルゴンとの混合（例えば、80%窒素と20%アルゴン）でもよい。本発明における第1、第2、第4及び第5のゾーンは、好適には、前述の第876350号の5層の熱処理不能被膜ガラスを製造する際に用いられるスパッタ被膜形成装

置の第1、第2、第4及び第5のゾーンと類似している。第1及び第2のゾーンにおけると同様に、第4及び第5のゾーンにおける圧力も、好適には、約2.0乃至3.0×10⁻³Torrに維持される（さらに好適には約2.0×10⁻³Torr）。

【0065】第4及び第5のゾーンにおいては、窒化ケイ素の上側被膜層109が、下側被膜層101と類似の方法で形成される。窒化ケイ素の上側被膜層109は、通常、下側被膜層101よりも若干厚くされる。これについては、前述の第876350号で論じられている。例えば、下層側の窒化ケイ素101は、好適には、約350乃至450オングストロームの厚さとなるように形成され（最も好適には約375オングストローム）、そして上層側の窒化ケイ素109は、好適には、約450乃至550オングストロームの厚さとなるように形成される（最も好適には約500オングストローム）。

【0066】ときには、本発明による下層側と上層側の窒化ケイ素101と109の厚さを、従来技術であるエアコ式製造物（図2参照）におけるように同じにしてもよいが、本発明の好適例においては、この被膜ガラスの各窒化ケイ素層を、前述の第876350号におけるものと実質的に同様となるように、図2に示したエアコ式製造物のそれに比べて厚くする。このことは、単にスパッタ被膜形成装置のパワーを、第1及び第2のゾーン並びに第4及び第5のゾーンにおいて約20%又はそれ以上増すだけで実現され、厚さを厚くすることができる。第4及び第5のゾーンの非反射窒化ケイ素層は、このガラスの可視光透過率を、約61乃至66%及び約70乃至73%へそれぞれ向上させる。

【0067】こうして得られた積層系は、図2のエアコ式積層系とはほぼ同様の耐久性を備えている（すなわち、耐引っかき性をもつのみでなく、耐久性試験にも合格する）。この得られた積層系は、図2に示した従来のエアコ製被膜ガラス製品の特性と比較して極めて優れた放射率、透過率、熱処理性、及びシート抵抗特性を有する。さらに、この積層系は化学的耐性をも備えている。

【0068】熱処理される前において、図3の被膜ガラスの好適例は、約70乃至73%の可視光透過率、約16.0オーム又はそれ未満のシート抵抗（さらに好適には約14.0乃至14.5オーム）、約0.14乃至0.16のE_n、及び約0.20未満のE_h（例えば、約0.17）を有する。

【0069】しかしながら、熱処理（例えば、焼入れされ、曲げられ、熱強化されるなど）された後は、これらの図3の被膜ガラスの好適例は、約76%以上の可視光透過率、約12オーム未満のシート抵抗（さらに好適には約10.5乃至11.0オーム未満）、約0.12未満のE_n、及び約0.16未満のE_h（好適には、約0.14又はそれ未満）を有する。

【0070】熱処理としては、例えば、685℃におけ

る約5分間の処理や、665℃における約16分間のサイクル処理や、他の任意の汎用的な焼成炉内での処理がある。

【0071】本発明における窒化ケイ素の層は、それぞれの厚さを有するが、これは、被膜ガラス製品の色の制御、化学的耐性、耐引っかき性、及び非反射特性を「微調整」するために調整可能である。

【0072】以上の本発明の説明から、本発明による被膜ガラス製品と、前述の第102281号によるものと、前述の876350号によるものとが、同じスパッタ被膜形成装置内において、単に所定のゾーンの適切なパワーレベル及び雰囲気調整するだけで連続的に製造可能であることが理解できたであろう。このことによって、例えば、第876350号による熱処理不能な低放射率被膜ガラスを製造しているときに、(i)熱処理後に第876350号の熱処理不能な被膜ガラスの光学特性と実質的に適合する光学特性を呈する熱処理可能な被膜ガラスや、(ii)第102281号の熱処理可能な被膜ガラスを製造する必要がある場合に、スパッタ被膜形成装置の稼働を停止しなければならないという問題を克服することができる。前述の第876350号のスパッタ被膜形成装置の設定に対し、単に、ターゲットP1に対するパワーを約2乃至3ファクタだけ上げ、かつターゲットP2に対するパワーを約5乃至15%だけ下げのみで、第3のゾーンの混合ガスを変えれば、稼働を停止することなく同じスパッタ被膜形成装置が、図3に示す本発明による熱処理可能な被膜ガラス製品を製造する。このプロセスは、以下に示す実施例1においてさらに詳述する。

【0073】上記の本発明による好適例によれば、熱処理された被膜ガラス製品の光学特性を、熱処理されていない被膜ガラス製品の光学特性に実質的に適合させることができる。よって、本発明の重要な利点は、例えば、図3に示された熱処理可能な被膜ガラスを、焼入れする前に被膜しかつ切断することができることである。すなわちこのことによって、製造業者は、切断されていない熱処理可能な被膜ガラスを保管しておくことができ、熱処理された後には、このガラスは、別の第876350号等の高性能ではあるが熱処理不能なガラスの光学特性に実質的に適合する性能を有することになる。従って、実際には、双方のタイプのガラスを切断しないで保管しておき、顧客から多様な注文を受けた際に、すなわち、同時に注文した第876350号の熱処理不能なガラスの光学特性に実質的に適合するような光学特性をもつ異なる大きさの熱処理された(例えば、焼入れした)ガラスに対する注文をも受けた際に、製造業者は、一般的な在庫品の中から、切断するための熱処理不能な被膜ガラスと本発明による熱処理可能な被膜ガラスとを選択し、それらを要求どおりの大きさに切断してから、注文されたものを全てを速やかに顧客に届けるだけでよく、特別注

文のために装置が稼働されるのを待つ必要がない。従来は、熱処理不能ではあるが高性能な第876350号による被膜積層系が利用できる場合に、その注文に応じるのに非常に時間がかかりまた在庫の問題があった。もちろんその理由は、注文が、熱処理(例えば、焼入れ及び又は曲げ)されたガラスを要求するのみではなく、おそらくは熱処理しないガラスとは異なる大きさに切断することをも要求するものである場合のために、種々の大きさの予め切断された非被膜ガラスシートの膨大な在庫を保持しなければならなかったことに加えて、顧客は、そのガラスが一般的な在庫から選択されて、(1)予め切断され、(2)ある程度焼入れされ、(3)その後全体が被膜されるのを待たなければならなかったからである。本発明の利点によって、2つの(又はそれ以上の)異なる積層系をもつ被膜ガラスの在庫を保持することが可能となった。混在する注文が入ったときでも、既に被膜工程は済んでいるので顧客の要求は速やかに満たされる。

【0074】本発明を、以下の一実施例に関して詳述することにする。

実施例1

図2によって例示される典型的な従来技術であるエアコ製被膜ガラス製品(「標準」と称する)、図3によって例示される本発明による被膜ガラス製品、及び第876350号による熱処理不能な被膜ガラスが、図1のスパッタ被膜形成装置を用いて作製された。本発明による熱処理可能な被膜ガラスと第876350号による熱処理不能な被膜ガラスは、この実施例においては同じスパッタ被膜形成装置内で連続的に作製された。本発明による被膜ガラス製品は、以下のように作製された。

【0075】本発明による被膜ガラスの作製法

厚さ3.2mmのクリアガラス基板Gが、図1のエアコ製スパッタ被膜形成装置の中を通るように搬送された。この装置の各ゾーンは、公知の方法でカーテンや壁によって区切られている。このラインの速度は、320インチ/分である。予備洗浄及び後洗浄(図示せず)については、汎用的なものが設置されている。クリアフロートガラス基板Gは、先ず第1のゾーンを進む。この中の処理ガスは、 2.0×10^{-3} Torrの圧力に維持された、80%の窒素と20%のアルゴンとの混合物である。第1のゾーンの3つの陰極(図示せず)全てが、回転可能な2つのシリコン・ターゲットをそれぞれ有しており、それらのターゲット(t1-6)を介して、ガラス製品の可視光透過率を87.5%へ低減させるべく十分な厚さの窒化ケイ素の層を蒸着させるようなパワー設定で駆動される。

【0076】次に、ガラスは第2のゾーンを通るように移動する。この中では、処理ガスは80%の窒素と20%のアルゴンであり、圧力は 2.1×10^{-3} Torrである。第2のゾーンの3つの陰極は、回転可能な2つの

シリコン・ターゲットをそれぞれ有しており、ガラス製品上に2回目の窒化ケイ素の層を蒸着させるパワー設定で駆動される。これによってガラス製品の可視光透過率が、さらに82.3%へと低減する。

【0077】続いて、ガラスは第3のゾーンへと移動する。この中では、処理ガスは100%のアルゴンであり、 1.5×10^{-3} Torrの圧力に維持されている。3つの陰極は、それぞれ単一の平板ターゲット(P1-P3)であり、第1及び第3の平板ターゲットP1及びP3は、比率が80対20のニッケル・クロム合金を用い、第2の平板ターゲットP2は、銀ターゲットを用いている。第1のニッケル・クロム・ターゲットP1のパワーは、3.57 kWに設定される。銀ターゲットのパワーは7.1 kWであり、これは、汎用的な4点探針で測定されるシート抵抗Rsが14オーム/平方メートルとなるような銀の層を被膜ガラス上に形成するに十分である。第3のニッケル・クロム・ターゲットP3のパワーは、1.33 kWである。この時点での積層は、窒化ケイ素/ニッケル・クロム/銀/ニッケル・クロムであり、可視光透過率は53.0%である。

【0078】続いて、ガラスは第4のゾーンへと移動する。この中の処理ガスは、80%の窒素と20%のアルゴンであり、圧力は 2.1×10^{-3} Torrである。3つの陰極は、回転可能な2つのシリコン・ターゲットをそれぞれ有しており、ガラス製品上に窒化ケイ素の層を

蒸着させるパワー設定で駆動される。この窒化ケイ素の層は非反射層であり、これによってガラス製品の可視光透過率が、64.5%へと上がる。

【0079】次に、ガラスは第5のゾーンへと移動する。この中の処理ガスは、80%の窒素と20%のアルゴンであり、圧力は 2.1×10^{-3} Torrである。3つの陰極は、回転可能な2つのシリコン・ターゲットをそれぞれ有しており、ガラス製品上に最後の窒化ケイ素の層を蒸着させるパワー設定で駆動される。この窒化ケイ素層は非反射層であり、これによってガラス製品の可視光透過率が、71.09%へと上がる。以上で、この実施例における被膜積層系が完成する。

【0080】本発明によって得られた積層系は、クリアガラス基板から外方へ向かって実質的に、厚さ約375オングストロームの窒化ケイ素層、厚さ約45オングストロームのニクロム層、厚さ約75オングストロームの銀層、厚さ約15オングストロームの第2のニクロム層、及び厚さ約450オングストロームの第2の窒化ケイ素層から構成される。この被膜ガラス製品は、この後、665℃(1229°F)において16分間のランブ(傾斜)・サイクルで熱処理される。

【0081】以上におけるパワー、圧力、及びターゲットのパラメータは、次のとおりである。

【0082】

【表1】

表1
(本発明の実施例1におけるプロセス条件)
(ライン速度=320インチ/分)

ゾーン	陰極	ターゲット	KW	陰極電圧(V)	電流(A)	圧力	処理ガス重量比
1	1	t ₁	40.1	452	81.4	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	1	t ₂	38.3	425	83.0	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	2	t ₃	39.3	432	82.1	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	2	t ₄	37.9	417	81.1	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	3	t ₅	x	x	x	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	3	t ₆	x	x	x	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
2	4	t ₇	32.0	443	66.5	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	4	t ₈	28.3	428	59.1	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	5	t ₉	37.0	432	78.9	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	5	t ₁₀	35.7	433	76.1	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	6	t ₁₁	x	x	x	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	6	t ₁₂	x	x	x	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
3	7	P ₁ (31)	3.57	405	8.97	1.5×10^{-3} Torr	100% Ar
	8	P ₂ (16)	7.10	438	17.4	1.5×10^{-3} Torr	100% Ar
	9	P ₃ (33)	1.33	359	3.78	1.5×10^{-3} Torr	100% Ar

【0083】

【表2】

表1 (続き)
(本発明の実施例1におけるプロセス条件)
(ライン速度=320インチ/分)

ゾーン	陰極	ターゲット	KW	陰極電圧 (V)	電流 (A)	圧力	処理ガス重量比
4	10	t ₁₉	41.8	437	84.0	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	10	t ₂₀	38.0	432	81.6	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	11	t ₂₁	14.5	435	31.2	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	11	t ₂₂	36.9	417	81.3	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	12	t ₂₃	39.5	436	85.9	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	12	t ₂₄	41.0	410	86.3	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
5	13	t ₂₅	40.2	438	83.8	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	13	t ₂₆	39.2	435	82.0	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	14	t ₂₇	15.8	436	31.7	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	14	t ₂₈	36.9	420	81.0	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	15	t ₂₉	39.8	439	85.8	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	15	t ₃₀	41.3	444	86.4	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar

【0084】米国特許出願第07/876350号の熱処理不能被膜ガラスの作製法

ここで、ターゲットP1乃至P3へのパワー・レベル及び第3のゾーンの雰囲気調整された後、前述の第876350号による5層の熱処理不能被膜ガラスが、3.2mm厚のクリアフロートガラス基板上に以下のとおり作製される。

【0085】第1及び第2のゾーンの通過後における第876350号によるガラスの可視光透過率は、それぞれ87.5%及び82.3%である。第3のゾーンにお

ける金属層のスパッタ被膜形成の後には、可視光透過率は56.1%（これに対し、本発明の被膜ガラスは53.0%）である。第4及び第5のゾーンの通過後における可視光透過率は、それぞれ69.3%及び77.2%である。

【0086】第876350号による被膜ガラスの作製工程の条件は次のとおりである。

【0087】

【表3】

表2
(米国特許出願第07/876350号の5層熱処理不能被膜ガラスにおけるプロセス条件)
(ライン速度=320インチ/分)

ゾーン	陰極	ターゲット	KW	陰極電圧 (V)	電流 (A)	圧力	処理ガス重量比
1	1	t ₁	40.1	452	81.4	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	1	t ₂	38.3	425	83.0	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	2	t ₃	39.3	432	82.1	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	2	t ₄	37.9	417	81.1	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	3	t ₅	x	x	x	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	3	t ₆	x	x	x	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
2	4	t ₇	32.0	443	66.5	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	4	t ₈	28.3	428	59.1	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	5	t ₉	37.0	432	78.9	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	5	t ₁₀	35.7	433	76.1	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	6	t ₁₁	x	x	x	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	6	t ₁₂	x	x	x	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
3	7	P ₁ (31)	2.96	406	7.44	1.5×10^{-3} Torr	50% N ₂ /50% Ar
	8	P ₂ (16)	12.3	474	26.3	1.5×10^{-3} Torr	50% N ₂ /50% Ar
	9	P ₃ (33)	1.79	375	4.87	1.5×10^{-3} Torr	50% N ₂ /50% Ar

【0088】

【表4】

表2 (続き)
 (米国特許出願第07/876350号の5層熱処理不能被覆ガラスにおけるプロセス条件)
 (ライン速度=320インチ/分)

ゾーン	陰極	ターゲット	KW	陰極電圧 (V)	電流 (A)	圧力	処理ガス重量比
4	10	t ₁₉	41.8	437	84.0	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	10	t ₂₀	38.0	432	81.6	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	11	t ₂₁	14.5	435	31.2	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	11	t ₂₂	36.9	417	81.3	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	12	t ₂₃	39.5	436	85.9	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	12	t ₂₄	41.0	410	86.3	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
5	13	t ₂₅	40.2	438	83.8	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	13	t ₂₆	39.2	435	82.0	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	14	t ₂₇	15.8	436	31.7	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	14	t ₂₈	36.9	420	81.0	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	15	t ₂₉	39.8	439	85.8	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	15	t ₃₀	41.3	444	86.4	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar

【0089】上記の表1及び表2から明らかなように、第876350号による熱処理不能な被膜ガラス及び本発明による熱処理可能な被膜ガラスは、第3のゾーンのパワーとガスのパラメータを単純に調整することによって同じスパッタ被膜形成装置内で、順次連続的に製造することができる。これらのターゲットを変更する必要もなく、また、第1、第2、第4及び第5のゾーンはそのままよい。

【0090】そのかわりに、ターゲットP1とP3に対するパワーについては、第876350号の被膜ガラスを作製する際にはそれぞれを2.30kWへと調整することにより、上層側と下層側のニクロム層を両方とも約7オングストロームにすることができる。

【0091】第102281号の熱処理可能な被膜ガラスもまた、その積層系が窒化ケイ素、ニクロム等から構成されるので、上記のスパッタ被膜形成装置のパワー・レベルと雰囲気とを適切に調整するだけで、同じ装置によって連続的に作製することができる。例えば、ターゲットP2へのパワーを停止し、第3のゾーンにおいて95%のアルゴンと5%の酸素の雰囲気とを圧力 1.5×10^{-3} Torrに維持すればよい。その後、102281号による熱処理可能な被膜ガラスが、適切なパワーレベル調整により調整されたスパッタ被膜形成装置によって作製できる。この被膜ガラスの積層系は、基板から外方へ向かって、実質的に窒化ケイ素／ニッケル／クロム／窒化ケイ素から構成される。

【0092】従来技術(標準)による作製法
 従来技術(標準)による図2のエアコ製ガラス製品は、次のように作製される。従来技術による標準被膜ガラス製品を形成する場合には、第1、第2、第4及び第5のゾーン内のターゲット(t₁-12及びt₁₉-30)は、エアコ製でアルミニウムをドーブした円筒状シリコン・ターゲットである。ターゲットP1(31)及びP3(33)

は、平板ターゲットであり、ニッケル80%及びクロム20%の重量比をもつ。ターゲットP2(16)もまた平板であるが、銀である。使用されたクリアフロートガラスは、汎用的なソーダ灰-シリカのフロートガラスであり、ガーディアン・インダストリーズ・コーポレーション(Guardian Industries Corp.)製のもので厚さ3mmである。ライン速度は、345インチ/分を用いた。第1及び第2並びに第4及び第5のゾーン内の圧力は、 2.5×10^{-3} Torrに維持される。これらのゾーン内は、100%窒素の雰囲気とされる。第3のゾーン内は、 2.0×10^{-3} Torrの圧力に維持されており100%アルゴンの雰囲気とされる。

【0093】得られた被膜ガラス製品は、基板Gから外方へ向かって、厚さ約325オングストロームの窒化ケイ素の下側被膜層、厚さ約7オングストロームの第1のニクロム層、厚さ約70オングストロームの銀層、厚さ約7オングストロームの第2のニクロム層、及び厚さ約450オングストロームの窒化ケイ素の上側被膜層から実質的に構成される。各ターゲットに対する電源供給は、次の表3のとおりである。

【0094】

【表5】

表3
(第1～第5の標準ゾーン)

ゾーン	ターゲット NO. (t)	電流 (A)	パワー (KW)
1	1	80	
	2	80	
	3	80	
	4	80	
	5	80	
	6	80	
2	7	80	
	8	80	
	9	80	
	10	80	
	11	80	
	12	80	
3	31	3.8	1.5
	16	18.4	8.1
	33	3.8	1.5
4	19	135	
	20	105	
	21	125	
	22	125	
	23	105	
	24	25	
5	25	125	
	26	120	
	27	50	
	28	110	
	29	110	
	30	80	

【0095】

【表6】

表4
(比較結果)

多層系	シート抵抗 (R_s) (ohm/平方メートル)	通常放射率 E_n
本発明 (実施例 1) (熱処理前)	14.4	0.15
本発明 (実施例 1) (熱処理後) (1229°F 16分間の ランプ・サイクル)	10.5	0.11
標準 (非熱処理)	15.8	0.16

【0096】

【表7】

表6
(比較結果)

多層系	可視光透過率	ガラス側反射率 (R _G)	膜側反射率 (R _F)
本発明 (実施例 1) (熱処理前) (111. C 10° obs.)	Y = 71.09%	Y = 9.68% a _h = -2.67 b _h = -6.77	Y = 3.37% a _h = 0.70 b _h = -7.45
本発明 (実施例 1) (熱処理後) (111. C 10° obs.)	Y = 76.08%	Y = 8.60% a _h = -2.19 b _h = -8.09	Y = 3.84% a _h = -0.74 b _h = -9.31
標準 (非熱処理) (111. C 10° obs.)	Y = 76.45%	Y = 8.26% a _h = -3.25 b _h = -9.88	Y = 5.09% a _h = -1.76 b _h = -6.95
第876, 350号 (実施例 1) (熱処理不能) (111. C 10° obs.)	Y = 76.5%	Y = 8.65% a _h = -1.80 b _h = -8.0	Y = 3.80% a _h = 0.50 b _h = -11.0

【0097】上記の表4及び表5は、本発明による被膜ガラス製品を、図2の従来技術のエアコ製造物である標準被膜ガラス製品及び第876350号の熱処理不能低放射率被膜ガラスの双方と比較した結果である。表4に示すように、本発明による熱処理可能な被膜ガラス製品は、従来技術である標準ガラスと比べて極めて低いE_nとR_sを有する。ここで、標準ガラスは熱処理不能であることを注記する。表5は、標準ガラスと本発明による被膜ガラス製品の光学特性が非常に異なっていることを示している。表5によれば、熱処理後の本発明による被膜ガラス製品の反射率Y及び反射された色a_hとb_h、シート抵抗R_s、並びに放射率E_nが、第876350号の5層の被膜ガラスのそれと極めて近いことすなわち実質的に適合することが明らかであろう。

【0098】実施例2

この実施例では、本発明による熱処理可能な被膜ガラス製品の別の作製法を開示する。

【0099】厚さ3.2mmのクリアガラス基板Gは、ライン速度320インチ/分で図1のエアコ製スパッタ被膜形成装置を通るコンベア上を運ばれ、それらのゾーンは、汎用的なやり方でカーテンや壁によって区切られている。クリアフロートガラス基板Gは、先ず第1のゾーンを進む。この中の処理ガスは、2.0×10⁻³Torrの圧力に維持された、80%の窒素と20%のアルゴンとの混合物である。第1のゾーンの3つの陰極(図示せず)全てが、以下の表に示したパワー設定によって駆動される。各々の陰極は、回転可能な2つのシリコン・ターゲットを有している。

【0100】次に、ガラスは第2のゾーンを通るように移動する。この中では、処理ガスは80%の窒素と20%のアルゴンの混合ガスであるが、圧力は1.5×10⁻³Torrに維持される。

【0101】続いて、ガラスは第3のゾーンへと移動する。この中では、処理ガスは100%のアルゴンであり、1.5×10⁻³Torrの圧力に維持されている。第3のゾーンでは、3つの平板ターゲット(P1-P3)が用いられ、第1及び第3の平板ターゲットP1及びP3は、比率が80対20のニッケルクロム合金であり、第2の平板ターゲットP2は、銀ターゲットである。

【0102】次に、ガラスは第4及び第5のゾーンへ移動し、ここでは、6個の回転可能なシリコン・ターゲットと対応する3つの陰極を用いている。第4及び第5のゾーンのいずれの処理ガスも、80%の窒素と20%のアルゴンとの混合物であり2.0×10⁻³Torrの圧力に維持されている。

【0103】第1のゾーンの窒化ケイ素層は、ガラスの可視光透過率を89.0%へ低減させるに十分な厚さまでスパッタ被膜される。第2のゾーンの窒化ケイ素層は、ガラスの可視光透過率を82.1%に低減させるが、第3の金属層は、ガラスの可視光透過率を53.8%まで低減させる。第4及び第5のゾーンの窒化ケイ素層は、ガラスの可視光透過率をそれぞれ62.0%及び72.2%へ上げる。この実施例の第1乃至第5のゾーンについてのプロセス条件を、以下の表6に示す。

【0104】

【表8】

表6
(実施例2におけるプロセス条件)

ゾーン	陰極	ターゲット	KW	陰極電圧 (V)	電流 (A)	圧力	処理ガス重量化
1	1	t ₁	28.4	388	66.1	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	1	t ₂	27.3	401	63.8	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	2	t ₃	30.7	414	66.3	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	2	t ₄	28.7	400	65.1	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	3	t ₅	29.7	417	65	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	3	t ₆	32.0	428	66.5	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
2	4	t ₇	28.3	406	63.2	1.5×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	4	t ₈	32.5	452	67.8	1.5×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	5	t ₉	27.9	399	63.9	1.5×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	5	t ₁₀	29.8	420	63.6	1.5×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	6	t ₁₁	x	x	x	1.5×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	6	t ₁₂	x	x	x	1.5×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
3	7	P ₁ (31)	3.57	402	9.06	1.5×10^{-3} Torr	100% Ar
	8	P ₂ (16)	7.6	392	20.5	1.5×10^{-3} Torr	100% Ar
	9	P ₃ (33)	1.33	363	3.75	1.5×10^{-3} Torr	100% Ar

【0105】

【表9】

表6 続き
(実施例2におけるプロセス条件)

ゾーン	陰極	ターゲット	KW	陰極電圧 (V)	電流 (A)	圧力	処理ガス重量化
4	10	t ₁₉	37.3	436	80.0	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	10	t ₂₀	x	x	x	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	11	t ₂₁	34.4	431	78.8	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	11	t ₂₂	36.4	460	78.7	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	12	t ₂₃	37.8	467	79.2	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	12	t ₂₄	37.1	438	80	2.0×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
5	13	t ₂₅	38.3	433	79.1	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	13	t ₂₆	36.5	425	77	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	14	t ₂₇	35.1	419	75.4	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	14	t ₂₈	36.0	433	76.5	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	15	t ₂₉	34.7	431	76.4	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar
	15	t ₃₀	37.5	446	76.8	2.1×10^{-3} Torr	80% N ₂ /20% Ar

【0106】1229° Fで16分間のランプ・サイクルによる熱処理の後、実施例2の被膜ガラス製品は、可視光透過率 (111, C10° obs) が77.7%、及びシート抵抗Rsが10オーム/平方メートルである。同様に、この実施例によるガラスの熱処理後の光学特性は、以下のとおりである。

ガラス側	被膜膜側
反射率RG	反射率RF
Y = 7.49%	Y = 3.41%
ah = -1.57	ah = 0.28
bh = -8.94	bh = -9.16

【0107】本発明による被膜ガラス製品は、さらに耐久性及び化学的耐性をも備えている。前述の実施例1及び実施例2において、本発明により形成された製造物の化学的耐性は、製品の2インチ×5インチの試料片を約5

00ccの5% HCl中で1時間煮沸 (すなわち、約220° F) することによって試験された。この1時間の煮沸の後、直径約0.003インチより大きいピンホールが見られない場合にこの製品は試験に合格したとされた。実施例1及び実施例2において、本発明により形成された被膜ガラス製品は、熱処理前においても、また、a) 685°C (1265° F) で5分間、b) 665°C (1229° F) で16分間のランプサイクル、及びc) 標準焼成炉内での熱処理、のいずれの熱処理後においてもこの化学的耐性試験に合格した。

【0108】実施例1及び実施例2の本発明による被膜ガラスの耐久性は、汎用的なテーパ・アブレーションにより、熱処理の前後において試験された。この際、4インチ×4インチの試料が用いられ、100回転で回る2つのC. S. 10Fアブレーション・ホイールの各々に

500g重が取付けられた。もし、可視光下で肉眼で見ただけの場合、実質的な気付き程度の損傷が見られなければ、この試験に合格したと見なされ、この製品は耐久性があると称される。実施例1及び実施例2の被膜ガラス製品は、熱処理の前後ともこの耐久試験に合格した。

【0109】

【発明の効果】上記の2つの実施例からわかるように、図2の従来技術によるエアコ製の被膜ガラス製品における下側ニッケルベース（もしくはニクロム）層（又は第876350号における下側ニッケル又はニクロム層）を単純に厚くすることだけで、熱処理可能でかつ熱処理後に低放射率（ $E_n < 0.12$ ）である被膜ガラス製品を得ることが可能となる。下側ニッケル（もしくはニクロム）層を厚くすることによるさらに別の予期しなかった結果は、熱処理後に得られる被膜ガラス製品が、第876350号による熱処理不能な低放射率被膜ガラス製品の光学特性に実質的に適合する望ましい光学特性を備えていることである。

【0110】前述の第876350号による低放射率ガラス製品の積層系は、本発明の下側ニッケルベース層が厚くなりまた銀層がやや薄くなっている点を除いて、本発明による積層系と極めて類似している。よって、本発明の一態様として、熱処理不能な低放射率被膜ガラス製品の少なくとも1層を厚くすることによって（それにより、本明細書で定義した異なる積層系及びガラス製品を生成し）、a) 熱処理可能（例えば、焼入れ、曲げ、熱強化等）であって、かつb) 熱処理後に、元の熱処理不能な低放射率ガラス製品の光学特性に実質的に適合する光学特性を備えているような被膜ガラス製品を創出することができることがある。

【0111】上記の本発明の態様は、異なる低放射率ガラスに対して適用することができる。例えば、第876350号による7層の熱処理不能な被膜ガラス製品は、本発明によって適合させることができる。例えば、この7層積層系の第1のスパッタ被膜ニッケルベース層を、本発明の教示に従って厚くした場合には、それによって異なる積層系とガラス製品を生成するが、得られるものは熱処理可能な被膜ガラス製品であって、その熱処理後には、熱処理不能な7層低放射率被膜ガラス製品の光学特性と実質的に適合する光学特性を有する。

【0112】以上の開示に対しては、他の多くの特徴、変更、及び改良が付与できることは、当業者には自明であろう。従って、このような他の特徴、変更、及び改良は、本発明の一部に含まれると見なされる。本発明の範囲は、特許請求の範囲によって定められる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において使用できる（そして、図2の従来技術の実施例においては異なる使い方をされる）エアコ・コーポレーション製装置の概略図である。

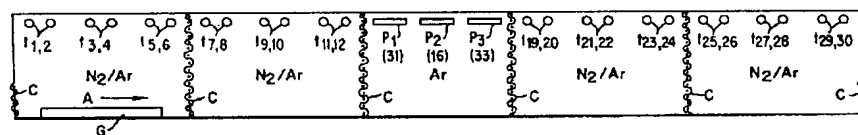
【図2】従来技術によるエアコ製被膜ガラス製品の積層系の部分側面断面図である。

【図3】本発明の実施例の部分側面断面図である。

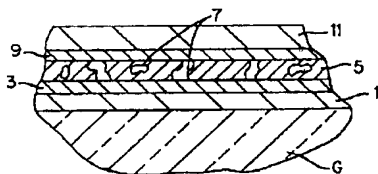
【符号の説明】

- G ガラス基板
- 1、101 第1の窒化ケイ素の層
- 3、103 第1のニッケル又はニクロムの層
- 5、105 銀の層
- 7 ボイド
- 9、107 第2のニッケル又はニクロムの層
- 11 109 第2の窒化ケイ素の層

【図1】



【図2】



【図3】

